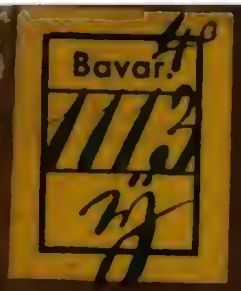
Bavar.

4°
Bavar.
1113 y

[redacted]

Kobell

[redacted]

Digitized by Google

<36602149230016

<36602149230016

Bayer. Staatsbibliothek

Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber

das Erdöl von Tegernsee

im bayerischen Oberlande.

Von

Professor Dr. Fr. v. Kobell.

---

311. k.

Digitized by Google

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Ueber
das Erdöl von Tegernsee.

(Vorgelesen in der Sitzung der mathem. physik. Klasse der Königl. Akademie am 11. Juli 1835.)

Unter den Produkten, welche man bei der trocknen Destillation organischer Körper erhält, zeichnen sich durch ihre Eigenschaften besonders zwei Substanzen aus, welche Hr. Reichenbach zuerst rein dargestellt, und unter den Namen Paraffin und Eupion sehr genau und ausführlich beschrieben hat. Das Paraffin fand Reichenbach bei der Destillation des Theers von Rothbuchen- und von Weisstannenholz; er erhielt es aber später auch als Produkt der Verkohlung von Thier- und Steinkohlentheer. Damit war eine Andeutung gegeben, dass es sich auch im Steinöl werde finden lassen, gleichwohl konnte Reichenbach bei der Untersuchung eines schwarzen Steinöls nur Spuren davon nachweisen und blieb selbst in Zweifel, ob diese nicht ihren Ursprung in Verkohlung der Retortenrückstände gehabt hatten.

Ebensowenig gelang es demselben, Eupion im Steinöl aufzufinden, und somit wurde es wahrscheinlich, dass das Steinöl überhaupt kein Produkt eines unterirdischen Verkohlungs- oder Verbrennungs-

Digitized by Google

prozesses von Steinkohlenlagern sey, wie dieses bisher von vielen Naturforschern angenommen worden war. Im Gegentheile erwiesen Reichenbachs Versuche einer Destillation von Steinkohlen mit Wasser, dass das Petrol in den Steinkohlen fertig präexistire, dass sich daher die Steinkohlenlager niemals in einer hohen Temperatur befunden haben können, und dass die Petrolquellen schwache Destillationen grosser Steinkohlenlager durch die allgemeine unterirdische Erdwärme seyen. Aus dem chemischen Verhalten des bei der Destillation der Steinkohlen mit Wasser erhaltenen Oels ergab sich ferner, dass dasselbe wesentlich mit dem Terpentinöl übereinkomme, und so liess sich schliessen, dass das Steinöl überhaupt wahrscheinlich das Terpentinöl der Pinien der Vorwelt sey. Diese Schlüsse mögen allerdings für specielle Fälle haltbar seyn, dass sie sich aber nicht als allgemein gültig bewähren, hat neuerdings Gregory gezeigt *).

Bei einer Analyse des Erdöls von Rangoon in Ava fand dieser Chemiker nämlich, und vor ihm schon Christison, eine Substanz, welche wesentlich mit dem Paraffin übereinkommt, und bemerkt zugleich, dass es wahrscheinlich auch Eupion enthalte, obwohl er dieses nicht ganz rein darzustellen vermochte.

Schon im Jahre 1809 hat Hr. Prof. Fuchs aus dem Erdöl von Tegernsee eine Paraffinähnliche Substanz durch Destillation erhalten, welche Hr. Prof. Buchner **) im Jahre 1820 näher untersucht und als eine eigenthümliche unter dem Namen Bergfett beschrieben hat. Buchner hat die physischen Eigenschaften desselben nahe übereinstimmend mit denen des Paraffins angegeben und unter seinen chemischen als besonders charakteristisch hervorgehoben, dass dieses Bergfett weder von Alkalien, noch von der Salpetersäure verändert wird. Das Verhalten in der Wärme gibt er aber anders an, als

*) Erdmanns Journal f. Ch. 1835 B. I. H. 1 p. 1 ff.

**) Dessen Repertorium B. IX. p. 290.

Digitized by Google

Reichenbach, indem er fand, dass die Substanz in der Siedhitze allmählig nach Art fetter Oele zersetzt werde. — Da seitdem keine Untersuchung mit diesem Oele mehr vorgenommen wurde, und unsere Kenntnisse über die Produkte der trocknen Destillation durch Reichenbach bedeutend gefördert worden sind, so war mir der Auftrag der königl. General-Bergwerks- und Salinen-Administration dahier sehr willkommen, das Erdöl von Tegernsee neuerdings auf einen Gehalt an Paraffin und Eupion zu untersuchen.

Bevor ich die Resultate dieser Untersuchung darlege, will ich einige Notizen über das Vorkommen dieses Erdöls anführen, welche ich der gefälligen Mittheilung meines Freundes, des Forstmeisters von Schenk in Tegernsee verdanke.

Die Erdölquelle von Tegernsee findet sich am östlichen Abhange des Bergrückens, welcher sich zwischen dem Breitenbach und Dürenbach in südlicher Richtung von den sogenannten alten Thennen über die Holzeralpe gegen den Tegernsee hinabzieht, gerade über der Quelle einen Vorsprung (Kopf), die Hornerin genannt, bildet und weiter abwärts in drei einzeln stehende Sandsteinhügel, die Finner-Bühel, verläuft. Die Quelle ist $\frac{1}{8}$ Stunde westlich von der um den See führenden Vicinalstrasse entfernt, in der Nähe des Bauerngutes Rohnbogen.

Die Höhe, in welcher die Quelle zu Tage kommt, beträgt über dem mittelländischen Meere circa 2700′, über dem Tegernsee 250′.

Was die Gesteine in der Nähe der Quelle betrifft, so sind die Abhänge der sich hier endigenden höheren Berge, sowie die einzeln stehenden Hügel grösstentheils aus Sandstein zusammengesetzt oder bestehen aus Geröllen. Der Sandstein ist von graulicher Farbe, sehr quarzig und glimmerreich und schliesst häufig kleine Parthieen von graulichem oder grünlichem Schieferthon ein. Er ist nicht bituminös, auch finden sich darin keine Spuren von Braunkohlen, welche

Digitized by Google

zuweilen in dem zwischen Gmund und St. Quirin anstehenden grünen Sandsteine diesseits des Sees vorkommen. Uebrigens ist dieser Sandstein auch nicht bituminös. Dagegen sind die in einer Entfernung von 2 — 3 Stunden südlich bei Kreuth und in der Langenau anstehenden Kalksteine und Dolomite grösstentheils bitumenhaltig. Erdöl findet sich aber dort keines, sowie überhaupt nicht weiter in der Umgegend. — Die Formation von Tegernsee im Allgemeinen scheint zwischen die Gebilde des Jurakalkes und der Kreide zu stehen zu kommen. — Zum Theil ist sie aufgeschwemmtes Land.

Man hat zur Sammlung des Erdöls, in der Gegend Quirinusöl genannt, einen Brunnen gegraben, in welchen mehrere Kanäle zusammenlaufen, deren Wasser das Oel als eine (der niedern Temperatur wegen) dickliche schmierige Masse zu Tage fördert.

Beim Graben dieses Brunnens durchfuhr man folgende Schichten:

1. Dammerde und fruchtbaren mergelichten Boden 1 — 1½′ mächtig.
2. Thonigen Mergel und Torf, ohne alle Spuren von Erdöl 2 — 3′.
3. Grobe durch Mergel verbundene Geschiebe, meistens Kalk, ziemlich erdölhaltig 4 — 6′.
4. Sand, zum Theil mit Mergel gemengt, sehr reich an Erdöl, 3 — 5′ mächtig.

Die untern Schichten waren sehr nass, wie denn auch die in der Nähe befindlichen, übrigens nicht tiefen Einsenkungen des Bodens sumpfig und mit Torfmoor erfüllt sind.

Man kennt die Quelle seit 1430. Der Zufluss beträgt seit sechs Jahren im Mittel jährlich an 40 Maass. —

Dieses Erdöl ist von einer bei durchfallendem Lichte bräunlichen, bei auffallendem Dunkel olivengrünen Farbe.

Digitized by Google

Es ist in niederer Temperatur dickflüssig und stockend, bei 16° R. dünnflüssig.

Sein spec. Gewicht fand ich bei $16\frac{1}{2}$° R. = 0,835.

Der Geruch ist ziemlich stark, durchdringend, balsamisch, der Geschmack gering.

Es ist mit einem Span entzündbar, doch nicht leicht und brennt mit stark russender heller Flamme.

Analyse.

1 Pf. 5 Loth bayr. Gew. wurden im Sandbade bei langsamem Feuer der Destillation unterworfen.

Das erste Destillat war beinahe farblos. Es wurde von Zeit zu Zeit weggenommen. Das zweite Destillat hatte eine gelbliche Farbe. Nachdem davon eine ziemliche Quantität übergegangen war, zeigte sich im Retortenhalse eine stockende Substanz. Die Vorlage wurde gewechselt und fortdestillirt, bis das Destillat von einer dunkeln, fast rothgelben Farbe überging, wo die Vorlage abermals gewechselt und bis zu Ende destillirt wurde.

In der Retorte blieb eine poröse, schwer verbrennliche Kohle zurück, die unter der Muffel verbrannt nur eine Spur Rückstand hinterliess, welcher nicht alkalisch reagirte und in erdigen Theilen, Kieselerde, zu bestehen schien.

Die erhaltenen Destillate wurden auf nachstehende Weise näher untersucht.

I. Destillat.

Es war beinahe farblos, zeigte einen kaum merklichen Stich ins Gelbe, war dünnflüssig wie Alkohol und besass einen starken Blumengeruch, der einige Aehnlichkeit mit Terpentinöl hatte.

Digitized by Google

In einer Kälte von — 8° R. blieb es flüssig.

3 Unzen 100 Gran von diesem Oel wurden in einem Kolben mit 1½ Unzen concentrirter Schwefelsäure gemischt und unter Umschütteln bis 80° R. erwärmt. Die Schwefelsäure färbte sich schon vor dem Erwärmen röthlichbraun, das Oel nahm beim Erwärmen eine blass amethystrothe Farbe an, die Säure wurde dunkelbraun.

Nach dem Erkalten wurde das Oel von der Säure abgenommen. Es roch stark nach schweflichter Säure, besass eine blass röthliche Farbe, war aber vollkommen klar. Als es einige Zeit ruhig stand, bildete sich auf der Oberfläche eine weisse Trübung. Nach 12 Stunden war die Flüssigkeit wenig trübe und ungefärbt und auf dem Boden des Gefässes hatte sich ein geringer röthlichbrauner Anflug abgesetzt. Das Oel wurde abgegossen, in einem Kolben anhaltend mit concentrirter Kalilauge geschüttelt und von der Lauge abgenommen. Es wog 2 Unzen 450 Gran. Diese wurden mit 1½ Unzen concentrirter Schwefelsäure und 200 Gran Salpeter destillirt. Das zuerst Uebergehende wurde in die Retorte zurückgegossen und dann die Hälfte langsam abgezogen. Das Destillat war beinahe farblos und roch stark nach schweflichter Säure. In der Retorte blieb eine dicke braunschwarze Masse zurück.

Das Destillat wurde abermals anhaltend mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, wobei diese eine gelbe Farbe annahm. Wieder abgegossen, wurde es neuerdings mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und geschüttelt. Es zeigten sich dieselben Erscheinungen, wie das erstemal. Das Oel nahm eine blasse Amethystfarbe an und die Säure färbte sich dunkelbraun. Abgegossen und mit Kalilauge, dann mit Wasser hinreichend geschüttelt, wurde es farblos. Es wurde der geringen Menge wegen nicht weiter destillirt. Dieses Oel (l. b.) hat folgende Eigenschaften:

Es ist sehr dünnflüssig, besitzt einen nicht unangenehmen blu-

Digitized by Google

menartigen Geruch, welcher an Terpentinöl erinnert und sehr wenigen aromatischen Geschmack.

Das spec. Gewicht ist 0,778 bei 16° R. Auf Papier bringt es einen Fettfleck hervor, welcher in der Wärme wieder vollkommen verschwindet.

Den Siedepunkt fand ich zwischen 75° und 77° R. bei 26″ 7‴ Barometerstand und 15° R. äusserer Temperatur.

Es lässt sich mit einem Span entzünden und brennt mit russender Flamme unter Zurücklassung von Kohlenanflug.

Mit Schwefelsäure erwärmt, bräunt es dieselbe allmählig und färbt sie bald ganz dunkel.

Concentrirte farblose Salpetersäure wird schon bei geringem Erwärmen gefärbt und entwickelt rothe Dämpfe. Beim Kochen ist die Wirkung sehr merklich, die Säure nimmt eine rothe Farbe an und die rothen Dämpfe entwickeln sich stärker.

Kautschuk schwillt darin bedeutend an, doch scheint wenig aufgelöst zu werden.

Da das Eupion nach Reichenbach durch ein spec. Gewicht von 0,740 — 0,650 und vorzüglich dadurch charakterisirt ist, dass es bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündlich ist, in einer höhern entzündet mit russfreier Flamme brennt und von Salpetersäure und Schwefelsäure, selbst bis zum Sieden erhitzt, nicht merklich verändert wird, so erhellt hinreichend, dass das hier beschriebene flüchtige Oel kein Eupion sey. Wenn es von diesem etwas aufgelöst enthielte, so wäre es in jedem Falle nur eine sehr geringe Menge, weil nach wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure das chemische Verhalten nicht merklich verändert worden war, und eine fernere Behandlung die gänzliche Zersetzung voraussehen liess.

Digitized by Google

Dieses Destillat gehört demnach zu jenen flüchtigen Oelen, deren Collectivname Bergnaphta ist.

II. Destillat.

Das zweite Destillat war von gelber Farbe, dünnflüssig, im Geruch dem erstern etwas ähnlich, doch schwächer. Bei einer Temperatur von +7°R. war es vollkommen flüssig, in einer Kälte von —5°R. erstarrte es grösstentheils zu einer krystallinischen, aber weichen Masse. Als ich sie auf ein Filtrum brachte, lief aber der grösste Theil durch, obwohl die umgebende Temperatur 0° war und es blieb nur wenig zurück. Dieser Rückstand gab zwischen Fliesspapier ausgepresst, weisse Schuppen, denen ganz ähnlich, welche aus dem dritten Destillat erhalten wurden und welche in Paraffin bestanden.

Das Oel wurde für sich destillirt und $\frac{3}{4}$ davon abgezogen.

Der Rückstand in der Retorte war ein dickes braunes Oel, welches ich mit Alkohol von 0,807 behandelte. Es löste sich ziemlich schwer im Sieden mit röthlicher Farbe auf. Beim Erkalten schied sich wieder Oel ab und es krystallisirte etwas Paraffin heraus.

Das Destillat hatte eine gelbliche Farbe und einen durchdringenden Geruch, dem von ranzigem Fett nicht unähnlich. Es wurde das halbe Volumen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, welche sich sogleich braun färbte. Nach fleissigem Schütteln und Erwärmen bis zu 80°R. wurde noch etwas Schwefelsäure und eine gehörige Quantität Salpeter zugesetzt und das Gemenge unter fortwährendem Schütteln gelinde erwärmt. Bald war der grösste Theil der Flüssigkeit zu einer schwarzen halbfesten Masse a) verwandelt. Das Flüssige wurde davon abgegossen. Es hatte eine gelbliche Farbe. Es wurde eine heisse gesättigte Kalilauge zugefügt, womit sogleich ein dunkel

Digitized by Google

röthlichbrauner theerartiger Niederschlag b) entstand. Die Flüssigkeit war vollkommen neutral, sie wurde abgegossen, der Destillation unterworfen und $\frac{1}{3}$ abgezogen. Das so erhaltene Oel (3) hat folgende Eigenschaften:

Es ist dünnflüssig, von gelber Farbe und von einem unangenehmen ranzigen Geruch, fast wie ranzige Butter.

Sein spec. Gewicht ist 0,812 bei 16° R.

Es ist vollkommen flüchtig und ein Fettfleck davon auf Papier verschwindet in der Wärme vollkommen.

Es lässt sich durch einen brennenden Span entzünden und brennt mit stark russender Flamme.

In heissem Alkohol ist es ziemlich schwer auflöslich. Die Auflösung reagirt weder auf Lakmus- noch Kurkumepapier. Beim Erkalten scheidet es sich wieder grösstentheils ab.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure damit geschüttelt färben sich schon in gewöhnlicher Temperatur dunkelroth, in der Wärme erfolgt langsame Zersetzung.

Kalilauge ist ohne Wirkung.

Chlor verschluckt es. In der Wärme wird es wieder vollkommen ausgetrieben und das Oel verliert seinen Geruch. Auch das so behandelte Oel brennt mit stark russender Flamme.

Kautschuck schwillt darin an, wird aber nicht merklich aufgelöst.

Paraffin löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Leichtigkeit auf.

Dieses Oel ist, wie aus dem angegebenen Verhalten erhellt, kein Eupion.

Digitized by Google

Ich untersuchte nun auch die durch Zersetzung in a) erhaltene schwarze Substanz. Sie wurde in einem Cylinderglase mit viel Wasser ausgewaschen. Als das Wasser frei von Schwefelsäure war, begann die Substanz sich allmählig mit bräunlichrother, zuletzt brauner Farbe aufzulösen. Ich setzte nun kochendes Wasser zu, worin sich ein grosser Theil mit dunkler Farbe auflöste. Die Auflösung hatte nach dem Erkalten weder einen besondern Geruch, noch Geschmack. Erwärmt roch sie etwas lederartig. Sie reagirte sauer und röthete die Lakmustinctur.

Durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure entstand eine braune Fällung.

Beim Abdampfen der wässrigen Auflösung blieb eine schwarze, oder bräunlichschwarze, glänzende, spröde Masse zurück. Ich erhitzte etwas davon in einem Glaskolben, es bildete sich ein weisser Rauch und gelbliche Tropfen, welche schwach alkalisch reagirten und für sich, noch mehr bei Zusatz von Kali, Ammoniak entwickelten. Diese Substanz ist in kaltem, noch mehr in heissem Wasser, ebenso in gewöhnlichem Weingeist, auflöslich. Von Alkohol von 0,807 spec. Gewicht wird sie nur schwer aufgelöst.

In Salpetersäure ist sie mit bräunlicher Farbe auflöslich.

Die wässrige Auflösung fällt essigsaures Kupferoxyd. Beim Filtriren läuft die Flüssigkeit mit grüner Farbe durch.

Sie fällt salzsaures und schwefelsaures Eisenoxyd.

In salzsaurem Eisenoxydul entsteht kein Niederschlag.

Sie fällt essigsauren Baryt, doch nicht sogleich.

Mit essigsauerm Bleioxyd gibt sie schnell ein flockiges Präcipitat, ebenso mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und salzsauerm Zinnoxydul. Kalkwasser scheint nicht gefällt zu werden.

Digitized by Google

Sämmtliche Niederschläge sind von brauner Farbe.

Wird die Auflösung mit Thonerdehydrat digerirt, so wird die Substanz gefällt. Beim Filtriren läuft die Flüssigkeit anfangs schwach gelblich gefärbt durch, dann aber farblos. —

Leimauflösung wird nicht gefällt.

Der Rückstand, welcher bei der ersten Behandlung dieser Substanz mit Wasser blieb, wurde mit Kalilauge behandelt. Sie gab eine dunkelbraune, fast schwarze Auflösung, welche filtrirt wurde.

Das Filtrat wurde mit Salzsäure gesättigt und der entstehende, sehr feinflockige Niederschlag auf ein Filtrum gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Anfangs lief die Flüssigkeit gelblich durch, als aber das Waschwasser nicht mehr auf Salzsäure reagirte, begann der Niederschlag mit brauner Farbe sich aufzulösen.

Ein Theil des Niederschlags wurde nun mit heissem Wasser behandelt, worin er sich leicht auflöste. Die Auflösung reagirte sauer. Sie wurde von Salzsäure, aber nicht von Essigsäure gefällt.

Essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd gaben braune Niederschläge. Auch die mit Essigsäure versetzte wässrige Auflösung fällte das essigsaure Kupferoxyd. Schwefelsaures Eisenoxyd gab einen braunen, in kaustischem Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe auflöslichen Niederschlag.

Essigsaurer und salzsaurer Kalk gaben ebenfalls braune Niederschläge. Beim Filtriren und Auswaschen lief die Flüssigkeit weingelb durch.

Essigsaures Kali löst die Substanz auf.

Leimauflösung wird nicht gefällt.

Digitized by Google

Einen Theil der wässrigen Auflösung dieser Substanz behandelte ich mit frisch bereitetem Kieselerdehydrat. Nach 24stündiger Digestion in gelinder Wärme wurde filtrirt. Die rückständige Kieselerde liess sich vollkommen weiss auswaschen. Der erste Theil des Filtrats wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand ausgeglüht. Daraus zog Kalilauge etwas Kieselerde, welche bei gehörigem Zusatz von Salmiak gefällt wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die bei obiger Zersetzung des flüchtigen Oels mittelst Schwefelsäure und Salpeter erhaltene Substanz mit der von Berzelius dargestellten Quellsatzsäure im Wesentlichen übereinkommt. Diese Quellsatzsäure hat aber mit der Humussäure eine solche Aehnlichkeit, dass, wenn in dieser auch ein Stickstoffgehalt nachzuweisen ist, beide wohl als ein und dasselbe zu betrachten seyn dürften. —

Bei der trocknen Destillation einer aus Torf bereiteten Humussäure konnte ich Ammoniakbildung bemerken. Es entwickelte sich zugleich ein starker Geruch von Kreosot, welchen meine künstliche Säure nicht zeigte.

Der durch Kalilauge erhaltene Niederschlag b) wurde in Wasser aufgelöst. Die Auflösung reagirte schwach alkalisch. Sie wurde mit Salzsäure versetzt. Es erfolgte eine gelbe Trübung und Ausscheidung bräunlicher Flocken. Die geringe Menge liess keine weitere Untersuchung zu.

III. Destillat.

Es wurde schon oben angeführt, dass das zweite Destillat abgenommen wurde, als eine stockende Substanz überzugehen anfing, welche das Oel dieses zweiten Destillats leicht auflöste.

Diese stockende Substanz ging nun reichlich über. Sie war von

Digitized by Google

gelblicher Farbe. Bei + 18° R. war sie vollkommen flüssig, bei $11\frac{1}{2}$° von der dicklichen Consistenz. Sie besass einen schwächern Geruch, als das zweite Destillat und war geschmacklos. Ein Theil davon wurde mit starkem Alkohol, wovon das doppelte Volumen zugesetzt wurde, unter fleissigem Schütteln gekocht. Der Alkohol färbte sich gelb und es sammelte sich auf dem Boden des Kolbens ein gelbes Oel. Die Auflösung wurde abgegossen und liess beim Erkalten Paraffin fallen. Es wurde filtrirt, der Alkohol in einer Retorte grösstentheils abgezogen und der Rückstand langsam abgedampft. Es blieb eine dunkelbraune zähflüssige Masse zurück, von schwachem aromatischem Geruch und ohne Geschmack. Im Platinlöffel entzündet brannte sie mit starkem weisslichem Rauche. In Alkohol und Aether war sie leicht auflöslich. Die Auflösung in Alkohol zeigte keine saure Reaction und brannte mit gelber Flamme. Auch in Kalilauge war sie zum Theil löslich und Salzsäure brachte darin ein gelbliches Präcipitat hervor.

Diese Substanz ist schon von Buchner beobachtet und als ein Harz bestimmt worden. Ich erhielt sie nur in geringer Menge.

Den grössten Theil des stockenden Destillats presste ich bei einer Temperatur von 0° zwischen Fliesspapier aus und erhielt so etwas gelblich gefärbte, fettig zum Theil auch perlmutterartig glänzende Schuppen und Blättchen. Sie waren stark durchscheinend, etwas zähe und biegsam.

Ich löste sie nach dem Verfahren von Gregory einigemale in heissem Aether auf, welcher sie in grosser Menge aufnahm, und presste die beim Erkalten erstarrende Masse gut aus. Die so gereinigte Substanz wurde nun nochmals in Alkohol von 0,897 Gewicht im Sieden aufgelöst. Die Auflösung trübte sich beim Ausgiessen in ein kaltes Glas sogleich und setzte beim Erkalten ein schönes weisses,

Digitized by Google

den Schneeflocken ähnliches Paraffin ab. Es wurde auf ein Filtrum gebracht, ausgepresst, auf Wasser und dann für sich geschmolzen.

Das so erhaltene Paraffin zeigte ein dem von Reichenbach angegebenen sehr ähnliches Verhalten, doch bräunte es die Schwefelsäure in der Wärme sehr merklich. Ich erhitzte es daher mit dieser Säure bis zum Verdampfen, nahm die mit kohligen Theilen gemengte Kruste nach dem Erkalten ab, behandelte sie mit Aether, presste das aus der Auflösung niederfallende Paraffin aus, schmolz es auf Wasser und dann für sich.

So gereinigt zeigt es folgende Eigenschaften:

Es ist vollkommen weiss, in dünnen Platten durchscheinend, in sehr dünnen durchsichtig und farblos.

Der Glanz ist fettartig, etwas zum Wachsglanz geneigt.

Es fühlt sich fettig, doch trocken an und ist vollkommen geruch- und geschmacklos.

Beim Schneiden zeigt es sich etwas zähe und lässt sich in dünnen Platten biegen. Beim Zerbrechen zeigt eine dicke Platte körnigen Bruch.

Das spec. Gewicht fand ich bei 16° R. = 0,914. Das Paraffin, welches Gregory aus dem Erdöl von Rangoon erhielt, hatte ein Gewicht von 0,915, also vollkommen übereinstimmend. Reichenbach gibt aber das spec. Gewicht nur zu 0,87 an. Buchner schliesst aus dem Untersinken in absolutem Alkohol und aus dem Schwimmen auf Weingeist von 0,850, dass das Gewicht etwas über 0,80 seyn dürfte. Es geht daraus hervor, dass das von Buchner zuerst dargestellte Paraffin noch nicht die Reinheit besass, welche ihm durch das von Reichenbach vorgeschriebene Verfahren gegeben werden kann.

Digitized by Google

Worin die Differenz im spec. Gewicht bei dem von mir dargestellten und dem Reichenbach'schen Paraffin ihren Grund habe, weiss ich nicht, doch vermuthe ich mit Gregory, dass Reichenbachs Paraffin vielleicht noch etwas Eupion enthielt.

Für sich einer Lichtflamme genähert schmilzt es wie Wachs, ohne sich zu entzünden. In einem Platinlöffel bis zum Sieden erhitzt ist es entzündlich und verbrennt mit einer schönen weissen Flamme, ohne Rauch und Russ und ohne einen Geruch zu verbreiten.

Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure sind darauf ohne Einwirkung und können damit bis zum Kochen erhitzt werden, ohne dass eine merkliche Zersetzung statt findet.

Concentrirte Schwefelsäure kann damit bis 80° R. erhitzt werden, ohne sich merklich zu bräunen; setzt man die Erhitzung fort, so verdampft ein Theil des Paraffins als weisser Rauch und es tritt allmählig Zersetzung ein, indem sich schwärzliche Flocken bilden. Das Reichenbach'sche Paraffin verhält sich nach einem vergleichenden Versuche ebenso. — Diese braunen Flocken, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Kalilauge behandelt, gaben eine partielle bräunliche Auflösung, welche mit Salzsäure einen bräunlichen Niederschlag gab, den ich nicht weiter untersucht habe. —

Kochende Kalilauge zeigt nicht die geringste Einwirkung. Nach dem Erkalten schwimmt das Paraffin vollkommen unverändert oben, die Lauge ist ungefärbt und giebt beim Neutralisiren mit Salzsäure keine Trübung.

Schwefel wird davon im Schmelzen zu einer bräunlichen Flüssigkeit aufgelöst. Die Krystallbildungen, welche Reichenbach beschreibt, konnte ich nicht wahrnehmen, wahrscheinlich, weil ich nur mit kleinen Mengen arbeitete.

In Wasser ist es völlig unauflöslich.

Digitized by Google

Es ist sehr leicht und in grosser Menge in heissem Aether, weit weniger in kochendem Alkohol von 0,807 auflöslich. Von gewöhnlichem Weingeist wird eine grosse Menge zur Auflösung erfordert.

Terpentinöl löst es ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, doch etwas langsamer, als das Reichenbach'sche Paraffin.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 41° — 44° R. Bei dem Versuche wurde das Paraffin in eine Porcellanschaale eingeschmolzen, nach dem Erkalten mit einer dünnen Schichte Wasser übergossen und das Thermometer so gestellt, dass die Kugel das Paraffin berührte. Die Schaale wurde auf einer Thonplatte über der Weingeistlampe erhitzt und der Schmelzpunkt bei dem ersten aufsteigenden Paraffintropfen am Thermometer abgelesen. Paraffin von Reichenbach zeigte unter denselben Umständen Schmelzung zwischen 39° — 40° R.

In einer kleinen Glasretorte über der Weingeistlampe destillirt, ging dieses Petrolparaffin als ein weisser schwerer Rauch über, welcher sich in ein Gefäss giessen liess. Dieser Rauch hat einen sehr schwachen Geruch, dem von schmelzendem Wachs etwas ähnlich. Giesst man siedendes Wasser in das mit dem Rauche beschlagene Gefäss, so erhält man beim Abkühlen das Paraffin als eine Kruste völlig unverändert wieder. In der Retorte blieb nur ein sehr geringer Kohlenanflug ringförmig zurück. Ganz gleich verhält sich das Reichenbach'sche Paraffin.

Da das von Buchner dargestellte Paraffin wahrscheinlich nicht ganz ölfrei war, so schien es ihm, wie oben erwähnt, beim Erhitzen in einer Glasröhre eine allmählige Zersetzung zu erleiden.

Nach diesen Versuchen halte ich es ausser Zweifel gesetzt, dass das Erdöl von Tegernsee Paraffin aufgelöst enthalte. Dass dieses Paraffin nicht dem verkohlten Rückstande in der Retorte seinen Ursprung verdanke, beweist hinlänglich, dass es sich schon in dem

Digitized by Google

zweiten Destillate fand. Auch wurde beim dritten Destillat die Vorlage gewechselt, als die stockende Substanz von einer dunkleren etwas röthlichen Farbe überzugehen anfing, womit die Destillation sich endigte. Dieses letzte Destillat enthielt auch noch viel Paraffin.

Um aber in dieser Beziehung jeden Zweifel zu beseitigen, destillirte ich noch von einer besondern Quantität Erdöl die leichtflüchtigen Oele ab, und behandelte den Rückstand, welcher in der Wärme vollkommen flüssig war, ohne eine Spur von Kohle abgesetzt zu haben, mit Alkohol. Ich erhielt dasselbe Paraffin.

Die Gegenwart dieser Substanz lässt sich auch schon dadurch nachweisen, dass man das Erdöl unmittelbar mit starkem Alkohol behandelt, aus welchem nach einiger Zeit glänzende Paraffinflitter sich ausscheiden.

Dieses Paraffin aus dem Erdöl von Tegernsee hat nach einer von Hrn. Buchner jun. angestellten Analyse dieselbe elementare Zusammensetzung, wie das Theer- und Wachsparaffin. Es wurden 0,2 Grammes mit Kupferoxyd im Liebig'schen Apparate verbrannt und so erhalten: 0,267 Wasser und 0,625 Kohlensäure.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung für 100 Theile:

Kohlenstoff	86,40
Wasserstoff	14,83
	101,23

Nach Gaylussac besteht das Theerparaffin aus

Kohlenstoff	85,22
Wasserstoff	14,98
	100,20

Nach Ettling das Paraffin aus Wachs aus

Kohlenstoff	85,1942 —	85,5746
Wasserstoff	14,9398 —	14,8949
	100,1341 —	100,4695

Sämmtliche Analysen geben die Formel des ölbildenden Gases, nämlich $C_2 H_4$

Das vom Auspressen des Paraffins mit Oel getränkte Papier wurde mit Wasser ausgekocht und das Oel abgenommen. Es hatte eine dunkelbraune, bei auffallendem Lichte bläulichschwarze Farbe und einen brennzlichen, nicht sehr starken Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich nicht entzünden, etwas erhitzt brennt es mit stark russender Flamme. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird es grösstentheils zersetzt.

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich demnach folgende nähere Bestandtheile des Erdöls von Tegernsee:

1. Bergnaphta.
2. Ein flüchtiges Oel, welches schon bei — 5° R. ein Stearopten ausscheidet. Es wird durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpeter zu Quellsatzsäure zersetzt.
3. Eine harzartige Substanz und
4. Paraffin, übereinkommend mit dem Theer- und Wachsparaffin.

Dass ein Petroleum von solcher Zusammensetzung in Steinkohlen, wie sie die grosse Kohlenformation ausmachen, präexistire, ist nicht wahrscheinlich. Wir wissen zwar, dass eine der Verkohlung ähnliche Zersetzung vegetabilischer Substanzen durch einen Prozess der Verwesung hervorgebracht werden könne, und so wäre es wohl möglich, dass unter günstigen Umständen die Elemente auch auf diesem Wege zu Paraffin zusammentreten könnten. Da aber der Bildungs-

Digitized by Google

und Umbildungsprozess auf sogenanntem trocknem Wege in der Natur keine seltene Erscheinung ist, und das Paraffin bis jetzt nur auf solchem dargestellt werden konnte, so liegt es näher, ein paraffinhaltiges Petrol als ein Produkt trockner Destillation anzusehen, wobei die das Material liefernden Kohlen alles Bitumen verloren haben mussten. Die gewöhnlichen Steinkohlen können aber, als noch bitumenhaltige, nicht die Residuen dieses Prozesses seyn.

Vielleicht ist der Anthracit dieses Residuum, bei welchem nicht nur das gänzliche Fehlen des Bitumens, sowie die Abwesenheit aller organischen Textur, sondern auch sein häufiges Vorkommen in vulkanischen Gebilden zu dem Schlusse berechtigt, dass er in einer hohen Temperatur sich befunden habe. Wirklich finden wir auch Stein- und Braunkohlenlager in der Nähe von Basalten oder wo sie von dolomitischen und basaltischen Gangmassen durchsetzt sind, zu Anthracit umgewandelt. Ein solcher Anthracit dürfte von dem in Granit und Porphyren vorkommenden nicht anders verschieden seyn, als dadurch, dass dieser unter einem starken Drucke kompakter geworden ist. Das Vorkommen des Anthracits (?) im Uebergangskalk, welcher häufig bituminös ist und stellenweise Asphalt ausgeschieden enthält, ist noch nicht hinlänglich genau untersucht, es lässt sich übrigens auch daraus erklären, dass dieser Kalkstein in sehr naher Berührung steht mit den ältesten Feuergebilden. Die Auflöslichkeit des Paraffins in den bei solchen Prozessen sich bildenden flüchtigen Oelen und seine Eigenschaft, mit diesen flüchtig zu seyn, vielleicht um so vollkommner, als eine langsame Destillation wirksam ist, erklärt sein Vorkommen in manchen durch Wasser zu Tage geförderten Erdölen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Bitumen des Uebergangskalkes, sowie mancher anderer Gesteine Paraffin enthalte, wenn man auch nach Reichenbachs Versuchen annehmen muss, dass viele mit einem paraffinfreien flüchtigen Oele inprägnirt sind.

Digitized by Google

Was das Erdöl von Tegernsee betrifft, so kennt man die Unterlage der dortigen Kalk- und Sandsteine noch nicht. Will man der Buch'schen Theorie über den Dolomit beistimmen, wozu ich meinerseits wenig geneigt bin, so liesse sich Augitporphyr auf dem Grund der Gebirge vermuthen. Die in der Gegend spurenweise, bei Miesbach und Benediktbeiern in beträchtlichen Massen vorkommenden Braunkohlen lassen vielleicht auf tiefer liegende Kohlenflötze schliessen. Indessen kann man erst von künftigen Beobachtungen eine sichere Basis zur Erklärung des Ursprunges solcher Erdölquellen erwarten und wenn gegenwärtig Hypothesen hierüber erlaubt sind, so mag ihr Zweck vorzüglich der seyn, eine weitere Forschung zu leiten und auf die dabei in Betracht kommenden Punkte aufmerksam zu machen.

Gegen die von Reichenbach bei der trocknen Destillation organischer Substanzen gemachten Erfahrungen ist es, dass in diesem paraffinhaltigen Petrol kein Eupion sich vorfindet. Reichenbach fand es als den stetten Begleiter des Paraffins, so dass er es gleichsam als das Eläopten desselben ansieht.

Ich will indessen auch die gänzliche Abwesenheit desselben in dem untersuchten Erdöle nicht behaupten, um es aber in geringen Spuren nachzuweisen, wäre eine grössere Quantität zu verarbeitenden Materials nothwendig gewesen, als mir zu Gebote stand. —

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Foster Booth.